N° 71

# ACTION
DE
# LA PIPÉRAZINE
## SUR LES PHÉNOLS

---

## QUELQUES COMBINAISONS PHÉNOLIQUES DE LA PIPÉRAZINE

---

## THÈSE

*Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier*

**le 23 décembre 1910**


PAR

**H. STÉVIGNON**

PHARMACIEN DE 1re CLASSE
EX PRÉPARATEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER
LAURÉAT DE LA MÊME ÉCOLE
CONCOURS 1893-1894-1895 (PREMIERS PRIX MÉDAILLES ARGENT ET OR)


POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
(MENTION *Pharmacie*)


ACAD. MONTPELLIER BIBL.


JURY : { MM. ASTRE, professeur, *Président.*
IMBERT, professeur.
ASTRUC, agrégé.

---


MONTPELLIER
IMPRIMERIE ROUMÉGOUS ET DÉHAN
Rue Vieille-Intendance, 5

1910

# Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

## PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. ✿), DIRECTEUR.. *Physique.*

L. COURCHET (I. P. ✿)..... *Histoire naturelle des médicaments* / *Botanique.*

C. ASTRE (I. P. ✿)..... *Chimie générale.*

L. PLANCHON (I. P. ✿)..... *Matière médicale.*

F. JADIN (I. P. ✿)..... *Pharmacie.*

H. IMBERT (I. P. ✿)..... *Chimie analytique et toxicologie.*

H. FONZES-DIACON (I. P. ✿).. *Chimie minérale.*

## COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. GAUCHER, (I. P. ✿), ch. de c. .. *Botanique cryptogamique.* / *Zoologie.*

ASTRUC (A. ✿), chargé de cours. *Pharmacie galénique.* / *Minéralogie et Hydrologie.*

TARBOURIECH (A. ✿), ch. de c. *Chimie biologique.*

## AGRÉGÉS

MM. GAUCHER (I. P. ✿).
ASTRUC (A. ✿).
TARBOURIECH (A. ✿).

*Secrétaire :* IZARD (I. P. ✿).

---

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A TOUS LES MIENS

H. STÉVIGNON

A Monsieur le Professeur ASTRE

A Monsieur le Professeur IMBERT

A Monsieur le Professeur agrégé ASTRUC

H. STÉVIGNON

# AVANT-PROPOS

Je ne veux pas entrer dans l'exposé de ce travail sans dire toute la satisfaction que j'ai éprouvée en reprenant contact, à l'occasion de cette thèse, avec l'École de pharmacie de Montpellier à laquelle je suis heureux et fier d'avoir appartenu et avec ses professeurs, mes anciens maîtres, dont j'ai conservé un fidèle et respectueux souvenir.

Je remercierai tout d'abord M. le professeur Astre, mon ancien chef de service, qui a bien voulu me laisser inscrire dans son laboratoire et accepter la présidence de ma thèse. Ne m'ayant jamais marchandé ni ses conseils ni son affection, il a droit à toute ma reconnaissance et je suis heureux de la lui offrir ici.

Que M. le professeur Imbert, dont je fus jadis l'aide-préparateur, me permette de saisir cette occasion pour lui renouveler mes bien sincères sentiments d'amitié.

Il est enfin quelqu'un que je tiens à remercier d'une façon toute particulière : M. le professeur agrégé Astruc, mon ancien camarade de scolarité pharmaceutique, qui m'a inspiré le sujet de cette étude. Que le camarade d'hier, devenu l'ami et le maître d'aujourd'hui, me permette de lui exprimer ici toute ma gratitude et de l'assurer une fois de plus de ma sincère et immuable affection.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534902_0065

# INTRODUCTION

La Pipérazine a été préparée pour la première fois par Cloëz en 1843, par action de l'ammoniaque sur le bromure d'éthylène. Il appela *acétyliaque* (1) le produit qu'il obtint par ce procédé.

W. Hoffmann (2), en 1858, en établit la formule de constitution et fit voir que *l'acétyliaque* de Cloëz était la *diéthylène-diamine*. Le même auteur, en 1871 (3), démontra que ce composé était identique aux produits vendus sous les noms de Pipérazidine et Pipérazine.

Vers cette même époque Ladenburg et Abel (4), en chauffant dans les environs de 250° le chlorhydrate d'éthylène-diamine, obtinrent un corps cristallisé, à fonction basique, qu'ils appelèrent *éthylène-imine*.

Un peu plus tard enfin, M. Majert et A. Schmidt (5), démontrèrent que l'éthylène-imine de Ladenburg et Abel était identique à la diéthylène-diamine de W. Hoffmann. Ces

---

(1) C. R., 1843, p. 213.

(2) C. R., t. 46, p. 255.

(3) D. Ch. G., t. 23, p. 3297-3711-3723. *Bull. Soc. Chim.* (3e), t. 3, p. 678 ; t. 6, p. 48-49.

(4) D. Ch. G., t. 21, p. 758-2706. *Bull. Soc. Chim.* (2e), t. 50, p. 443 (3e), t. 1, p. 339.

(5) D. Ch. G., t. 23, p. 3718 ; t. 24, p. 241. *Bull. Soc. Chim.* 3e), t. 6, p. 51-458.

composés n'étaient autres que la *Pipérazine* dont la formule est la suivante :

$$Az\,H<\begin{matrix}C\,H^2 - C\,H^2\\ C\,H^2 - C\,H^2\end{matrix}>Az\,H$$

On peut préparer la Pipérazine par de nombreux procédés ; les principaux sont ceux-ci :

1° *Procédé de Cloëz. — Action de l'ammoniaque sur le bromure d'éthylène* :

$$2\,C\,H^2\,Br - C\,H^2\,Br + 2\,Az\,H^3 = 4\,H\,Br + Az\,H<\begin{matrix}C\,H^2 - C\,H^2\\ C\,H^2 - C\,H^2\end{matrix}>Az\,H$$

2° *Hydrogénation de la Pyrazine par l'alcool et le sodium* :

$$Az<\begin{matrix}C\,H = C\,H\\ C\,H - C\,H\end{matrix}>Az + 6\,H = Az\,H<\begin{matrix}C\,H^2 - C\,H^2\\ C\,H^2 - C\,H^2\end{matrix}>Az\,H$$

3° *Procédé de Ladenburg et Abel. — Action de la chaleur sur le chlorhydrate d'éthylène-diamine* :

$$\begin{matrix}C\,H^2 - Az\,H^2,\,HCl\\ |\\ C\,H^2 - Az\,H^2,\,HCl\end{matrix} + \begin{matrix}HCl,\,Az\,H^2 - C\,H^2\\ |\\ HCl,\,Az\,H^2 - C\,H^2\end{matrix} = \begin{matrix}C\,H^2 - Az\,H\,(HCl) - C\,H^2\\ |\qquad\qquad\quad |\\ C\,H^2 - Az\,H\,(HCl) - C\,H^2\end{matrix} + 2\,Az\,H^4Cl$$

La Pipérazine cristallise de sa solution alcoolique chaude en lamelles rhomboïdales incolores. Elle présente une très grande affinité pour l'eau avec laquelle elle forme un hydrate cristallisé : $C^4H^{10}Az^2$, $6\,H^2O$ qui fond à 44° et bout à 130°. Ce composé perd difficilement son eau de cristallisation.

Pure et anhydre, la Pipérazine fond à 104° et bout à 146° ; elle est très hygroscopique, très soluble dans l'eau, soluble

dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Au contact de l'air, elle se carbonate rapidement.

La Pipérazine possède une propriété particulière et curieuse ; elle se comporte de façons différentes vis-à-vis de certains réactifs colorés, variant de basicité suivant qu'elle est en présence de l'un ou de l'autre de ces réactifs. C'est ainsi qu'elle est biacide à l'hélianthine A et monoacide à la phtaléine du phénol, ce qui revient à dire qu'une molécule de Pipérazine sature 2 molécules d'un acide monobasique en présence d'hélianthine A et une seule molécule du même acide en présence de la phtaléine du phénol.

Comme il était facile de le prévoir, eu égard à sa bibasicité, la Pipérazine peut donner avec les acides deux séries de sels : la première à une molécule d'acide ; la deuxième à deux molécules d'acide pour une molécule de Pipérazine.

Les plus anciennement connus sont les suivants : le bichlorhydrate (1), le bisulfate (2), le chloroplatinate (3), le chloromercurate et l'iodomercurate (4), l'iodobismuthate, l'acétate et l'urate (5), le méthylarsinate (6), le benzoate et le salicylate (7), le glycérophosphate (8), le diphosphate (9).

---

(1) Berthelot. C. R., t. 129, p. 695.

(2) Majert et Schmidt. D. Ch. G., t. 23, p. 3718. *Bull. Soc. Chim.* (3e), t. 6, p. 458.

(3) Hertz. D. Ch. G., t. 30, p. 1584. *Bull. Soc. Chim.* (3e), t. 18, p. 1108.

(4) Burdinat. Thèse de doctorat en Pharmacie. Montpellier, 1907, p. 43.

(5) Majert et Schmidt. D. Ch. G., t. 23, p. 3718. *Bull. Soc. Chim.* (3e), t. 6, p. 458.

(6) Astruc. *Bull. Soc. Chim.*, 1905 (3e), t. 33, p. 803 et 839.

(7) *Id. Ibid.*, 1906 (3e), t. 35, p. 169.

(8) Astruc. C. R., t. 140, p. 727, 1905.

(9) Astruc. *Bull. Soc. Chim.* (4e), t. 1, p. 436, 1907.

M. R. Brenta (1) prépara et étudia depuis, les fluorhydrates basique et neutre, les chlorhydrates basique et neutre, les bromhydrates basique et neutre, les iodhydrates basique et neutre, le sulfite neutre, les sulfates neutre et acide, les azotates basique et neutre, les monophosphate monopipérazinique et biphosphate monopipérazinique, l'arsénite neutre, les monoarséniate monopipérazinique et biarséniate monopipérazinique, le biacétate, le bipropionate, le bibutyrate, le monoxalate et le bioxalate.

On connaît enfin le quinate (sidonal) et un composé préparé tout récemment, la Théophylline-Pipérazine, obtenue par H. Byk (2), en faisant réagir une solution de sulfate basique de Pipérazine sur une solution de théophylline barytique et évaporant la liqueur dans le vide au-dessous de 50°.

En ce qui regarde l'action de la Pipérazine sur les phénols, Schmidt et Wiehmann (3), en traitant le phénol en solution éthérée par la Pipérazine, ont obtenu un diphénolate cristallisé en prismes, très solubles dans l'eau, fondant à 99-100°. Par le même procédé, mais en s'adressant à l'hydroquinone, ils ont donné naissance à une combinaison molécule à molécule de la Pipérazine avec ce diphénol.

Ces deux dérivés phénoliques de la Pipérazine étaient les seuls connus jusqu'à ce jour.

Voulant compléter et généraliser cette étude en ce qui regarde les phénols et d'accord avec M. le professeur Astre et M. le professeur agrégé Astruc, j'ai recherché le mode d'action

---

(1) Thèse de doctorat en Pharmacie. Montpellier, 1908.

(2) *J. Pharm. et Chim.* (7e), t. 2, p. 39, 1910.

(3) Schmidt et Wiehmann. D. Ch. G., t. 24, p. 3237.

de la Pipérazine sur les phénols mono, di et triatomiques et, pour ce faire, je me suis adressé aux phénols les plus importants de chacune de ces catégories.

## CHAPITRE PREMIER

### Action de la Pipérazine sur les phénols mono-atomiques

*a) Influence de l'introduction dans le noyau phénolique d'un radical* $CH^3$.

Étude des combinaisons pipéraziniques données par les *Crésols Ortho, Meta* et *Para.*

*b) Influence de l'introduction de deux radicaux* $CH^3$ *dans le noyau phénolique.*

Étude des combinaisons fournies par trois xylénols dérivant : le premier de l'orthoxylène, le second du métaxylène et le troisième du paraxylène.

*c) Influence de l'introduction simultanée dans le noyau phénolique d'un radical* $CH^3$ *et d'un second radical* $C^3H^7$ *en position para.*

Étude des combinaisons pipéraziniques données par le *Carvacrol* et le *Thymol.*

*d)* J'ai joint à ce chapitre l'étude des combinaisons fournies par les *Naphtols* α et β.

## CHAPITRE II

### Action de la Pipérazine sur les phénols diatomiques

*a) Influence de l'introduction d'un second oxydrile dans le noyau phénolique : Diphénols.*

Étude des combinaisons pipéraziniques données par la *Pyrocatéchine* et la *Résorcine.*

*b) Influence de l'introduction d'un radical* $CH^3$ *dans le noyau de l'un des diphénols.*

Étude de la combinaison pipérazinique donnée par l'*Orcine.*

*c) Influence de la substitution d'un radical* $CH^3$ *à un* H *phénolique dans l'un des diphénols*, autrement dit : *influence de l'éthérification d'un oxydrile phénolique.*

Étude de la combinaison pipérazinique fournie par le *Gayacol.*

*d) Influence de l'introduction simultanée d'un radical* $CH^3$ *dans le noyau et d'un second radical* $CH^3$ *à la place d'un* H *phénolique, dans l'un des diphénols.*

Étude de la combinaison pipérazinique donnée par le *Créosol* ou *Homogayacol.*

## CHAPITRE III

### Action de la Pipérazine sur les phénols triatomiques

Ou *influence de l'introduction d'un troisième oxydrile phénolique dans le noyau.*

Étude des combinaisons pipéraziniques fournies par le *Pyrogallol* et la *Phloroglucine.*

# ACTION

# DE LA PIPÉRAZINE

## SUR LES PHÉNOLS

---

## QUELQUES COMBINAISONS PHÉNOLIQUES DE LA PIPÉRAZINE

---

### CHAPITRE I

### Action de la Pipérazine sur les Phénols monoatomiques

*Diphénolate de Pipérazine.* — Je rappelle ici simplement pour mémoire, parce que c'est le point de départ de tout ce qui va suivre, l'existence de ce composé préparé par Schmidt et Wiehmann (1) comme il a été dit précédemment et je passe immédiatement aux combinaisons qui font l'objet de ce travail.

---

(1) D. ch. g. t. 24 p. 3237.

*a*) Influence de l'introduction d'un radical $CH^3$ dans le noyau phénolique.

*Étude des combinaisons pipéraziniques fournies par les Crésols O. M. et P.*

**Di-Ortho-Crésol-Pipérazine**

$$C^4 H^{10} Az^2, 2\, C^6 H^4 \begin{matrix} C\,H^3 & (1) \\ O\,H & (2) \end{matrix}$$

1 gr. 720 (2 molécules) de Pipérazine pure et anhydre ou ce qui revient au même 3 gr. 880 de l'hydrate cristallisé à 6 molécules d'eau, ont été dissous dans cinquante centimètres cubes d'alcool à 95°. — D'autre part 4 gr. 320 (4 molécules) d'Ortho-Crésol ont été mis en solution dans un égal volume d'alcool au même titre Les deux solutions mélangées ont été portées au bain-marie et concentrées suffisamment pour obtenir la cristallisation par refroidissement. Celle-ci s'est produite lentement et elle m'a fourni des lamelles cristallines jaune pâle qui, recueillies avec les soins voulus et placées sous la cloche à acide sulfurique pendant 24 heures ont été soumises à différents essais analytiques.

Pour fixer la constitution de ce composé, comme d'ailleurs pour établir celles de tous ceux qui vont suivre, j'ai procédé à un dosage alcalimétrique d'une part et à un dosage de l'Azote d'autre part.

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Nous savons qu'en présence de ce réactif, la Pipérazine jouit de propriétés biacides c'est-à-dire qu'une molécule de Pipérazine

ou, ce qui revient au même, une molécule d'un composé renfermant lui-même une molécule de Pipérazine sature une molécule d'acide bibasique tel que l'acide sulfurique qui est celui que j'ai employé pour les titrages alcalimétriques.

La réaction peut, dans le cas actuel, être exprimée de la façon suivante :

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^6\,H^4{<}^{C\,H^3}_{O\,H}}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + S\,O^4\,H^2 = \underbrace{S\,O^4\,H^2\left(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^6\,H^4{<}^{C\,H^3}_{O\,H}\right)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

et il est facile de voir que cette réaction permet de déterminer la quantité du composé en fonction de la quantité d'acide sulfurique employée pour obtenir le virage de l'hélianthine.

0 gr. 172 du produit ont été dissous dans un petit volume d'alcool à 90° et la solution alcoolique convenablement étendue d'eau a été additionnée d'une goutte de solution aqueuse d'hélianthine à 0 gr. 50 pour cent. Le titrage a été fait au moyen d'une solution sulfurique décinormale, à la manière ordinaire. Les chiffres obtenus sont les suivants :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai..... | 0 gr. 172 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation..... | 11 cc. 3 |
| Ce qui, pour le composé $C^4H^{10}Az^2$, $2\,C^7H^8O$, correspond à..... | 0 gr. 170 |

### DOSAGE DE L'AZOTE

J'ai employé pour les dosages d'azote, la méthode de Kjeldahl, en détruisant la matière organique en présence du mercure.

Voici, pour le corps qui nous occupe actuellement, les chiffres auxquels je suis arrivé.

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 106 |
| Volume d'acide sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 9 |
| d'où Az..... | 9 mg. 66 |
| et Az $^{0}/_{0}$..... | 9.11 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 142 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 9 cc. 3 |
| d'où Az..... | 13 mg. 02 |
| et Az $^{0}/_{0}$..... | 9.16 |

La théorie pour le composé : $C^4 H^{10} Az^2$, $2 C^7 H^8 O$

exige : $Az = 9{,}27\ ^{0}/_{0}$

Le corps que j'ai obtenu est donc le produit de la combinaison d'une molécule de Pipérazine avec 2 molécules d'O. Crésol ; sa formule est, par suite :

$$C^4 H^{10} Az^2, 2\left(C^6 H^4 < \begin{matrix} C H^3 & (1) \\ O H & (2) \end{matrix}\right)$$

et je l'appellerai : *Di-ortho-Crésol-Pipérazine.*

*Propriétés.* — Le di-ortho-crésol-Pipérazine se présente sous l'aspect de cristaux tabulaires transparents, de couleur jaune-pâle et d'odeur rappelant celle du Crésol, qui leur a donné naissance. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et le chloroforme.

Ce produit résiste bien à l'action de l'air et de la lumière qu'il subit sans altération appréciable ; toutefois ses cristaux

maintenus à l'air humide présentent, au bout de quelque temps, une légère déliquescence en surface. Il fond vers 51-52° centigrades.

La solution aqueuse de ce composé traitée par le nitrate d'argent donne un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque. Elle ne précipite ni par l'iodure de potassium iodé, ni par le chlorure de baryum, ni par le chlorure de platine. L'acétate de plomb donne un précipité blanc insoluble à chaud ; le sulfate de cuivre un léger précipité bleu soluble dans les acides ; l'acide picrique un précipité jaune abondant soluble à chaud ; le bichlorure de mercure un abondant précipité blanc soluble dans les acides ; le chlorure d'or ne donne pas de précipité à froid, mais à chaud il se produit une réduction énergique ; le perchlorure de fer ne donne ni coloration particulière ni précipité avec la solution aqueuse d'O. di-Crésol-Pipérazine ; les cristaux traités directement par ce réactif prennent une coloration brune.

**Di-Méta-Crésol-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\left(C^6\,H^4{<}\begin{matrix}C\,H^3\ (1)\\O\,H\ \ (3)\end{matrix}\right)$$

Si l'on dissous 1 gr. 720 (2 molécules) de Pipérazine dans cinquante centimètres cubes d'alcool à 95° d'une part et 4 gr. 320 (4 molécules) de méta-Crésol dans un même volume d'alcool au même titre d'autre part, qu'on mélange les deux solutions et qu'on évapore de façon convenable le mélange au bain-marie, on donne naissance par refroidissement à des cristaux constitués par de fines aiguilles blanches et soyeuses dont la composition chimique et les propriétés ont été étudiées comme suit :

### Dosage alcalimétrique

(En présence d'hélianthine A)

La prise d'essai a été dissoute dans un petit volume d'alcool à 90° et la solution convenablement étendue d'eau distillée a été additionnée d'une goutte de solution d'hélianthine, puis traitée peu à peu par une solution décinormale d'acide sulfurique jusqu'à virage de l'hélianthine.

La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4 H^{10} Az^2, 2\,C^7 H^8 O}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + SO^4 H^2 = S\,O^4\,H^2\,\underbrace{(C^4 H^{10} Az^2, 2\,C^7 H^8 O)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

et j'ai obtenu les chiffres ci-après :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai..... | 0 gr. 088 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation..... | 5 cc. 8 |
| Ce qui, pour le composé $C^4 H^{10} Az^2$, $2C^7 H^8O$ correspond à..... | 0 gr. 0875 |

### Dosage de l'Azote

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 127 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 8 cc. 3 |
| d'où Az..... | 11 mg. 62 |
| et Az °/₀..... | 9.14 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 128 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... ... | 8 cc. 3 |
| d'où Az ..... | 11 mg. 62 |
| et Az $^{0}/_{0}$..... ..... | 9.07 |

La théorie pour le composé : $C^4H^{10}Az^2$, 2 $C^7H^8O$

demande : Az = 9.27 $^{0}/_{0}$.

Le dérivé en question résulte donc de la combinaison d'une molécule de Pipérazine avec 2 de M. Crésol. Sa formule sera :

$$C^4\ H^{10}\ Az^2,\ 2\left(C^6\ H^4 < \begin{matrix} C\ H^3 & (1) \\ O\ H & (3) \end{matrix}\right)$$

et je le dénommerai : *Di-Méta-Crésol-Pipérazine.*

*Propriétés.* — Le Di-Méta-Crésol-Pipérazine cristallise en aiguilles blanches et soyeuses, dont l'odeur est celle du Méta-Crésol mitigée. Il est un peu plus soluble dans l'eau que le composé fourni par l'O. Crésol, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Si l'on projette des cristaux de ce corps à la surface de l'eau, ils s'animent immédiatement de mouvements giratoires rapides jusqu'à ce que la solution soit complète.

Sous l'influence de l'air et de la lumière, les cristaux de Dimétacrésol-Pipérazine prennent avec le temps une légère teinte rouge. Ils entrent en fusion à 62° C.

La solution aqueuse de ce composé donne avec l'iodure de potassium iodé, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre, l'acide picrique et le chlorure de baryum, les mêmes réactions que le composé ortho. Le nitrate d'argent produit un

louche assez lent à se former, ce louche est soluble dans l'ammoniaque avec coloration rose de la liqueur. Par le bichlorure de mercure on obtient un abondant précipité blanc soluble dans les acides. Le chlorure d'or donne un précipité à froid ; à chaud il se produit une énergique réduction de ce réactif. Le chlorure de platine ne donne pas de précipité. Le perchlorure de fer produit une coloration jaune-brun à froid, un précipité jaune-rougeâtre à chaud ; ajouté directement sur les cristaux, il les colore en rouge-brun.

**Di-Para-Crésol-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ 2\,C^6\,H^4 \begin{matrix} C\,H^3\ (1) \\ O\,H\ (4) \end{matrix}$$

1 gr. 720 (2 molécules) de Pipérazine ont été dissous dans cinquante centimètres cubes d'alcool à 95° d'une part ; d'autre part 4 gr. 320 (4 molécules) de Para-Crésol ont été mis en solution dans un même volume d'alcool au même degré ; les deux liqueurs mélangées ont été portées au bain-marie et concentrées pour obtenir la cristallisation. Celle-ci m'a fourni des cristaux ayant l'aspect de paillettes blanches et brillantes qui, soumis comme précédemment à l'analyse, se sont comportés de la façon suivante :

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Comme pour les composés ortho et méta, la prise d'essai a été dissoute dans un petit volume d'alcool et la solution alcoolique assez fortement étendue d'eau distillée a été traitée par une solution décinormale d'acide sulfurique, jusqu'au virage de l'hélianthine.

Une molécule d'acide sulfurique neutralise une molécule du produit, suivant l'équation :

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^7\,H^8\,O}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + S\,O^4\,H^2 = S\,O^4\,H^2\,\underbrace{(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^7\,H^8\,O)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Les résultats obtenus sont ceux-ci :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai..... | 0 gr. 104 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation..... | 6 cc. 9 |
| Ce qui, pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $2C^7\,H^8\,O$ correspond à ..... | 0 gr. 104 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 115 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque ..... | 7 cc. 5 |
| d'où Az..... | 10 mg. 5 |
| et Az °/₀..... | 9,13 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance ..... | 0 gr. 107 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 9 |
| d'où Az..... | 9 mg. 66 |
| et Az °/₀..... | 9,02 |

La théorie pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $2C^7\,H^8\,O$

demande : Az = 9,27 °/₀

Le produit auquel je suis arrivé, résulte donc de la combinaison d'une molécule de Pipérazine avec deux de P. Crésol ; sa formule sera :

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ 2\left(C^6\,H^4 \begin{matrix} C\,H^3 & (1) \\ O\,H & (4) \end{matrix}\right)$$

et je l'appellerai : *Di-Para-Crésol-Pipérazine.*

*Propriétés.* — Le Diparacrésol-Pipérazine cristallise en paillettes blanches et brillantes, rappelant par l'odeur le phénol qui leur a donné naissance. Il est un peu soluble dans l'eau (c'est le plus soluble des dérivés Pipéraziniques fournis par les Crésols). Comme pour le composé méta, des cristaux de ce corps projetés à la surface de l'eau prennent de rapides mouvements giratoires en se dissolvant très lentement et conservent ces mouvements jusqu'à complète dissolution. Enfin, ce produit est soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et le chloroforme ; il se conserve bien à l'air et à la lumière sans altération sensible et il fond vers 91-92° C.

La solution aqueuse de di-p-Crésol-Pipérazine précipite par le nitrate d'argent, l'acétate de plomb, le bichlorure de mercure, l'acide picrique, le sulfate de cuivre et le chlorure d'or. Les précipités sont de mêmes couleurs qu'avec les composés précédents et ils se comportent vis-à-vis de la chaleur et des acides comme ceux qui ont été fournis par le dérivé méta. Le précipité fourni par l'acétate de plomb est toutefois beaucoup moins abondant qu'avec les composés ortho et méta. L'iodure de potassium iodé, le chlorure de baryum et le chlorure de platine ne donnent pas de précipité. Le perchlorure de fer ajouté dans la solution aqueuse du produit ne donne rien à froid ; à chaud il se forme un précipité jaune rougeâtre. Les cristaux traités directement par ce réactif prennent une coloration brun-rouge.

*b)* Influence de l'introduction de deux radicaux $CH^3$ dans le noyau phénolique

*Étude des combinaisons Pipéraziniques fournies par trois xylénols, dérivant l'un de l'O. Xylène, l'autre du M. Xylène, le troisième du P. Xylène.*

Les xylénols auxquels je me suis adressé ont été préparés par M. Théodor Schuchardt de Görlitz ; ce sont les suivants :

xylénol dérivant de l'o. xylène $C^6 H^3 < \begin{matrix}(C H^3)^2 & (1)(2) \\ O H & (4)\end{matrix}$

xylénol dérivant du m. xylène $C^6 H^3 < \begin{matrix}(C H^3)^2 & (1)(3) \\ O H & (4)\end{matrix}$

xylénol dérivant du p. xylène $C^6 H^3 < \begin{matrix}(C H^3)^2 & (1)(4) \\ O H & (2)\end{matrix}$

**Di-xylénol** [diméthyl (1) (2) O H (4)]-**Pipérazine**

$$C^4 H^{10} Az^2, 2\ C^6 H^3 < \begin{matrix}(C H^3)^2 & (1)(2) \\ O H & (4)\end{matrix}$$

J'ai fait dissoudre 1 gr. 720 (2 molécules) de Pipérazine dans 50 centimètres cubes d'alcool à 95° et j'ai mis d'autre part en solution 4 gr. 880 (4 molécules) d'O. Xylénol dans un égal volume d'alcool au même titre. Les deux solutions ont été mélangées et le mélange porté au bain-marie a été convenablement concentré, puis abandonné à la cristallisation. J'ai obtenu de beaux cristaux groupés en écailles blanches et brillantes dont la composition a été établie comme suit :

Dosage alcalimétrique

(En présence d'hélianthine A)

Comme dans le cas des dérivés Pipéraziniques qui m'ont été fournis par les crésols, celui-ci est trop peu soluble dans

l'eau pour que la solution destinée au titrage alcalimétrique ait été faite directement dans ce véhicule. Le produit a d'abord été mis en solution dans un petit volume d'alcool et cette liqueur alcoolique étendue d'eau distillée a servi au dosage effectué à la manière ordinaire.

La réaction qui lui sert de base est celle-ci :

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^8\,H^{10}\,O}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + S\,O^4\,H^2 = \underbrace{S\,O^4\,H^2\,(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^8\,H^{10}\,O)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

et les résultats obtenus sont les suivants :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai | 0 gr. 128 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation | 7 cc. 8 |
| Ce qui, pour le composé $C^4H^{10}Az^2$, $2C^8H^{10}O$ correspond à | 0 gr. 128 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance | 0 gr. 108 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque | 6 cc. 5 |
| d'où Az | 9 mg. 1 |
| et Az o/o | 8,42 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance | 0 gr. 115 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque | 6 cc. 8 |
| d'où Az | 9 mg. 52 |
| et Az o/o | 8,27 |

La théorie pour le composé $C^4 H^{10} Az^2, 2C^8 H^{10} O$

exige : Az = 8,48 o/o

J'ai donc bien obtenu un produit constitué par la combinaison d'une molécule de Pipérazine avec deux de xylénol, il aura pour formule :

$$C^4 H^{10} Az^2, 2 C^6 H^3 < \begin{matrix} (C H^3)^2 \ (1)\ (2) \\ O H \quad\quad (4 \end{matrix}$$

et je le dénommerai : *Di-xylénol* [diméthyl (1) (2) OH (4)]-*Pipérazine*.

*Propriétés.* — Ce di-xylénol-Pipérazine forme des lamelles cristallines blanches et brillantes à odeur de xylénol ; il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Si l'on projette des cristaux de ce corps à la surface de l'eau, on observe des mouvements giratoires analogues à ceux que j'ai déjà signalés précédemment ; ces mouvements persistent jusqu'à complète solution du produit.

L'air et la lumière paraissent être sans action notable sur lui. Il entre en fusion à 115° C.

La solution aqueuse de ce composé fournit les caractères suivants avec les réactifs employés jusqu'ici. Elle réduit rapidement et à froid le nitrate d'argent ; l'acétate de plomb produit un léger précipité blanc qui augmente par la chaleur ; le sulfate de cuivre donne un précipité bleu pâle soluble dans les acides ; l'acide picrique un abondant précipité jaune soluble à chaud ; le bichlorure de mercure un abondant précipité blanc soluble dans les acides ; le chlorure d'or donne un précipité à froid, à chaud le sel d'or est énergiquement réduit ; l'iodure de potassium iodé, le chlorure de baryum et le chlorure de platine ne donnent pas de précipité. Quant au perchlorure de fer il produit une coloration jaune-verdâtre sans précipité,

ajouté directement sur les cristaux il les colore en brun chocolat foncé.

**Di-xylénol** [(dyméthyl (1) (3) O H (4)]-**Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ 2\,C^6\,H^3 \lessdot \begin{matrix}(C\,H^3)^2 & (1)(3)\\ O\,H & (4)\end{matrix}$$

Pour l'obtention de ce dérivé Pipérazinique, j'ai mis en expérience les mêmes quantités de xylénol et de Pipérazine que pour la production du composé précédent. La préparation a été effectuée dans des conditions absolument analogues. J'ai obtenu des cristaux sensiblement incolores, transparents, qui soumis aux essais analytiques se sont comportés comme suit :

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Le produit a été mis en solution dans un petit volume d'alcool à 90° et la solution alcoolique convenablement étendue d'eau distillée a été soumise au titrage à l'aide d'une liqueur sulfurique décinormale.

J'exprime ainsi l'équation de la réaction :

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^8\,H^{10}\,O}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + S\,O^4\,H^2 = \underbrace{S\,O^4\,H^2\,(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^8\,H^{10}\,O)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Le dosage m'a conduit aux chiffres ci-dessous :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai..... | 0 gr. 110 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation..... | 6 cc. 7 |
| Ce qui, pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $2C^8\,H^{10}\,O$, correspond à..... | 0 gr. 110 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 118 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 9 |
| d'où Az..... | 9 mg. 66 |
| et Az $^{0}/_{0}$..... | 8,18 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 119 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 7 cc. 1 |
| d'où Az..... | 9 mg. 94 |
| et Az $^{0}/_{0}$..... | 8,35 |

La théorie pour $C^4H^{10}Az^2, 2C^8H^{10}O$

demande Az = 8, 48 o/o

Le composé en question résulte donc de la combinaison d'une molécule de Pipérazine avec deux de xylénol ; sa formule est, par suite :

$$C^4H^{10}Az^2, 2C^6H^3 < \begin{matrix}(CH^3)^2 & (1)(3) \\ OH & (4)\end{matrix}$$

et je l'appellerai : *Di-xylénol* (diméthyl (1) (3) OH (4) *Pipérazine*.

*Propriétés.*— Ce di-xylénol-Pipérazine cristallise en aiguilles prismatiques transparentes, sensiblement incolores, très légèrement teintées en jaune, dont l'odeur est celle du xylénol affaiblie. Sa solubilité dans l'eau est à peu près la même que

celle du dérivé de l'O. Xylène ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Comme pour le composé précédent, on observe de rapides mouvements giratoires si l'on vient à projeter des cristaux du produit à la surface de l'eau.

Sous l'influence de l'air et de la lumière, la coloration jaune, d'abord très peu sensible des cristaux, s'accentue petit à petit en même temps qu'ils perdent leur transparence.

Ce di-xylénol-Pipérazine fond à 83° C.

La solution aqueuse du produit donne avec l'iodure de potassium iodé un louche insoluble à chaud, avec l'acétate de plomb un précipité blanc peu abondant insoluble à chaud ; elle réduit lentement le chlorure d'or à froid, énergiquement à chaud. Avec tous les autres réactifs employés, le composé en question se comporte comme le dérivé de l'O. Xylène ; à signaler cependant que, sous l'influence du perchlorure de fer, les cristaux du dérivé que je viens d'étudier se colorent en brun-rouge.

**Di-para-xylénol-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ 2\,C^6\,H^3 \begin{cases} (C\,H^3)^5 & (1)(4) \\ O\,H & (2) \end{cases}$$

Il a été mis en œuvre les mêmes quantités de composants que pour les dérivés fournis par les xylénols employés précédemment et la préparation faite dans des conditions identiques.

La cristallisation m'a fourni des paillettes très minces blanches et brillantes qui ont été recueillies avec les précautions ordinaires et, comme toujours, placées sous la cloche à acide sulfurique pendant 24 heures. Leur constitution et leurs propriétés ont été étudiées comme il va être indiqué ci-après :

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Ce dosage effectué dans les mêmes conditions que pour les dérivés précédents est basé sur une réaction analogue que j'exprime ainsi :

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^8\,H^{10}\,O}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + S\,O^4\,H^2 = \underbrace{S\,O^4\,H^2\,(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^8\,H^{10}\,O)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Les chiffres auquels je suis arrivé sont les suivants :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai..... | 0 gr. 100 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation..... | 6 cc. 1 |
| Ce qui, pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $2\,C^8\,H^{10}\,O$, correspond à..... | 0 gr. 100 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 106 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 2 |
| d'où Az..... | 8 mg. 68 |
| et Az $^0/_0$..... | 8, 18 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 123 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 7 cc. 3 |
| d'où Az ..... | 10 mg. 22 |
| et Az $^0/_0$..... | 8, 30 |

La théorie pour $C^4H^{10}Az^2$, $2C^8H^{10}O$

réclame $Az = 8,48\ ^0/_0$.

De ces différents résultats il ressort que le composé en question est bien produit par la combinaison d'une molécule de Pipérazine avec deux de p. xylénol ; sa formule est donc :

$$C^4H^{10}Az^2,\ 2\ C^6H^3{<}\begin{matrix}(CH^3)^2\ (1)(4)\\ OH\end{matrix}$$

et je l'appellerai : *Di-para-xylénol-Pipérazine.*

*Propriétés.* — Le diparaxylénol-Pipérazine forme de petites paillettes cristallines minces, blanches et brillantes ayant une faible odeur de phénol.

Des trois dérivés pipéraziniques qui ont été fournis par les xylénols employés, celui-ci possède la plus faible solubilité dans l'eau. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. On observe avec lui les mêmes mouvements giratoires qu'avec les deux premiers, dans les mêmes conditions.

L'air et la lumière paraissent être sur lui sans action appréciable.

Le diparaxylénol-Pipérazine fond à 105° C. Sa solution aqueuse donne avec l'iodure de potassium iodé, le sulfate de cuivre, l'acide picrique, le chlorure de baryum et le bichlorure de mercure des réactions analogues à celles qui ont été observées avec le dérivé de l'O. Xylène. Elle précipite par le nitrate d'argent, puis réduit lentement ce réactif. L'acétate de plomb fournit avec elle un léger précipité blanc insoluble à chaud; le chlorure d'or est lentement réduit à froid, énergiquement à chaud ; le chlorure de platine ne donne aucun précipité ; le perchlorure de fer ne produit rien de caractéristique, toutefois, ajouté directement sur les cristaux il leur communique une teinte brun-clair.

*c)* Influence de l'introduction simultanée dans le noyau phénolique d'un radical $CH^3$ et d'un second radical $C^3H^7$ en position para.

*Étude des combinaisons pipérazinïques données par le Carvacrol et le Thymol.*

**Di-Carvacrol-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ 2\,C^6\,H^3 \begin{cases} C\,H^3\ (1) \\ O\,H\ (2) \\ C^3\,H^7\ (4) \end{cases}$$

J'ai fait dissoudre d'une part 1 gr. 720 (2 molécules) de pipérazine dans cinquante centimètres cubes d'alcool à 95° et, d'autre part, 6 grammes (4 molécules) de Carvacrol dans un même volume d'alcool semblable. Les deux solutions alcooliques ont été mélangées et le mélange concentré au bain-marie pour arriver à la cristallisation. Par refroidissement, j'ai obtenu des cristaux constitués par de fines aiguilles blanches qui ont été recueillies avec les soins voulus et placées pendant 24 heures sous la cloche à acide sulfurique.

Ce produit, comme les précédents et comme tous ceux qui vont suivre, a été soumis à un titrage alcalimétrique et au dosage de l'azote qu'il renferme, de façon à établir nettement sa composition. Je rends compte ci-après des résultats obtenus dans ces différents essais analytiques.

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Un poids connu du produit a été mis en solution dans un petit volume d'alcool à 90° et cette liqueur alcoolique étendue d'eau distillée en quantité convenable a été titrée à l'aide de la solution sulfurique $^N/_{10}$, suivant la méthode connue.

Une molécule d'acide sulfurique sature une molécule du composé selon l'équation :

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^{10}\,H^{14}\,O}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + SO^4\,H^2 = \underbrace{SO^4\,H^2\,(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^{10}\,H^{14}\,O)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

J'ai obtenu les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai ..... ..... | 0 gr. 060 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation..... | 3 cc. 1 |
| Ce qui, pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $2\,C^{10}\,H^{14}\,O$ correspond à..... | 0 gr. 0598 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 122 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 2 |
| d'où Az..... | 8 mg. 68 |
| et Az °/₀..... | 7, 11 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 125 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 4 |
| d'où Az..... | 8 mg. 96 |
| et Az °/₀..... | 7, 16 |

La théorie pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $2\,C^{10}\,H^{14}\,O$ demande Az = 7,25 °/₀.

Ces différents résultats me permettent de conclure que j'ai

affaire à un corps constitué par la combinaison d'une molécule de pipérazine avec deux de carvacrol

Sa formule est donc :

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ 2\,C^6\,H^3 \begin{cases} \diagup\ C\,H^3 & (1) \\ —\ O\,H & (2) \\ \diagdown\ C^3\,H^7 & (4) \end{cases}$$

et je le désignerai sous l'appellation : *Di-Carvacrol-Pipérazine*.

*Propriétés.* — Le dicarvacrol-pipérazine cristallise en fines aiguilles blanches dont l'odeur rappelle le phénol dont elles dérivent ; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Ses cristaux jaunissent avec le temps sous l'influence de la lumière. Il fond vers 85-86° centigrades.

La solution aqueuse de ce composé ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par le nitrate d'argent ; l'iodure de potassium iodé donne un louche soluble à chaud ; l'acétate de plomb un louche insoluble à chaud ; le sulfate de cuivre ne précipite pas immédiatement mais donne au bout de quelques instants un léger précipité bleu soluble dans les acides ; l'acide picrique fournit un abondant précipité jaune soluble à chaud ; le bichlorure de mercure un abondant précipité blanc soluble dans les acides ; le chlorure d'or un précipité suivi d'une réduction lente à froid, abondante et rapide à chaud ; le chlorure de platine ne donne pas de précipité ; le perchlorure de fer ne produit aucune réaction caractéristique, toutefois les cristaux traités directement par ce réactif prennent une coloration rouge-brun.

**Di-thymol-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ 2\,C^6\,H^3 \begin{cases} \diagup\ C\,H^3 & (1) \\ —\ O\,H & (3) \\ \diagdown\ C^3\,H^7 & (4) \end{cases}$$

Pour la préparation de ce dérivé pipérazinique, j'ai mis en expérience les mêmes quantités des deux composants que dans le cas de son isomère le di-carvacrol-pipérazine. L'opération a été conduite de façon identique et j'ai obtenu une combinaison cristallisée constituée par des aiguilles incolores et transparentes dont j'ai fixé comme suit la composition :

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Ce dosage repose sur la réaction connue dont j'exprime ainsi l'équation :

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^{10}\,H^{14}\,O}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + SO^4\,H^2 =$$

$$SO^4\,H^2\,\underbrace{(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^{10}\,H^{14}\,O)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Il a été effectué dans les mêmes conditions que pour le dicarvacrol-pipérazine et m'a fourni les chiffres suivants :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai .... ..... | 0 gr. 100 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation..... | 5 cc. 2 |
| Ce qui, pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $2\,C^{10}\,H^{14}\,O$, correspond à..... . | 0 gr. 100 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la subtance..... ..... | 0 gr. 117 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. |
| d'où Az ..... | 8 mg 4 |
| et Az °/₀..... | 7, 17 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 117 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 5 cc. 9 |
| d'où Az ..... | 8 mg 26 |
| et Az $^{0}/_{0}$ ..... | 7, 07 |

La théorie pour $C^4H^{10}Az^2$, $2C^{10}H^{14}O$

exige Az = 7,25 $^{0}/_{0}$.

Il m'est donc permis de déduire que la combinaison de Pipérazine et thymol que je viens d'obtenir, résulte de l'union d'une molécule du premier composant pour 2 molécules du second. Sa formule est, par suite :

$$C^4H^{10}Az^2, 2\,C^6H^3 \begin{cases} C\,H^3 & (1) \\ -O\,H & (3) \\ C^3H^7 & (4) \end{cases}$$

et je dénommerai ce produit : *Di-thymol-Pipérazine.*

*Propriétés.* — Le Dithymol-Pipérazine se présente sous l'aspect de cristaux aiguillés incolores et transparents à forte odeur de thymol ; il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Ses cristaux se colorent peu à peu et assez fortement en rouge violacé sous l'influence de la lumière. Ce composé entre en fusion à 88° C.

Sa solution aqueuse donne avec l iodure de potassium iodé un louche insoluble à chaud ; avec tous les autres réactifs employés jusqu'ici elle se comporte comme la solution du Dicarvacrol-Pipérazine. Si l'on dissous dans l'acide sulfurique une certaine quantité de Dithymol-Pipérazine et qu'on ajoute dans cette solution quelques cristaux de nitrite de potassium on obtient une coloration verte intense qui vire

peu à peu en bleu. Si, à ce moment, on ajoute de l'eau il se produit un précipité d'une belle couleur violette.

Pour terminer ce chapitre ayant trait à l'action de la Pipérazine sur les phénols monoatomiques, je signalerai et étudierai les combinaisons qui m'ont été fournies par les naphtols α et β.

### α Dinaphtol-Pipérazine

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2C^{10}\,H^7\,OH\ (\alpha)$$

J'ai mis en solution dans cinquante centimètres cubes d'alcool à 95° : d'une part 1 gr. 720 (2 molécules) de Pipérazine pure et anhydre et d'autre part 5 gr. 760 (4 molécules) d'α naphtol. Les deux solutions mélangées ont été portées au bain-marie et concentrées suffisamment pour obtenir la cristallisation. Celle-ci m'a donné des cristaux sensiblement incolores que j'ai recueillis avec les soins déjà signalés et soumis aux mêmes essais que les composés précédemment étudiés. Les résultats de ces essais sont consignés ci-après :

#### DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

0gr. 122 du produit ont été dissous dans un petit volume d'alcool à 90° et cette liqueur suffisamment étendue d'eau distillée a été titrée par le procédé connu suivant l'équation :

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^{10}\,H^7\,OH}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + SO^4\,H^2 =$$

$$\underbrace{SO^4\,H^2\,(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^{10}\,H^8\,O)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Les chiffres obtenus sont les suivants :

Prise d'essai..... 0 gr. 122

| | |
|---|---|
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ employé pour la saturation..... | 6 cc. 5 |
| Ce qui, pour le composé $C^4H^{10}Az^2$, $2C^{10}H^8O$ correspond à . ..... | 0 gr. 1215 |

DOSAGE DE L'AZOTE

1er *Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance ..... | 0 gr. 111 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 5 cc. 9 |
| d'où Az..... | 8 mg. 26 |
| et Az °/₀..... | 7,44 |

2e *Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance ..... ..... | 0 gr. 108 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque ..... | 5 cc. 6 |
| d'où Az..... | 7 mg. 84 |
| et Az o/o. ..... | 7,25 |

La théorie par le composé $C^4H^{10}Az^2$, $2C^{10}H^8O$ demande Az = 7,48 °/₀.

L'inspection de ces résultats m'autorise à conclure que la combinaison obtenue avec le Naphtol α résulte de l'union de deux molécules de ce corps avec une de Pipézarine. Sa formule est donc :

$$C^4H^{10}Az^2,\ 2C^{10}H^7.OH\,\alpha$$

et je la désignerai sous le nom d'α *Dinaphtol-Pipérazine.*

***Propriétés.*** — L'α Dinaphtol-Pipérazine est constitué par de petits cristaux sensiblement incolores, très légèrement teintés en jaune, à faible odeur de naphtol ; il est peu soluble

dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. L'air et la lumière paraissent ne pas agir sur lui de façon appréciable. Il fond à 100° C.

La solution aqueuse d'α Dinaphtol-Pipérazine fournit les réactions suivantes : elle ne précipite ni par le sulfate de cuivre, ni par le chlorure de baryum, ni par le chlorure de platine ; elle réduit immédiatement le nitrate d'argent : l'iodure de potassium iodé donne un léger précipité avec coloration violette de la liqueur, la chaleur est sans action sur le précipité, sous son influence la solution se décolore en grande partie pour laisser subsister seulement une légère fluorescence violette ; l'acétate de plomb donne un louche insoluble à chaud ; l'acide picrique fournit un abondant précipité jaune, soluble à chaud ; le bichlorure de mercure, un abondant précipité blanc soluble dans les acides ; le chlorure d'or est immédiatement réduit ; le perchlorure de fer fournit un abondant précipité brun virant peu à peu au violet ; le chlorure de chaux donne une coloration rouge-violacé qui, également, vire peu à peu au violet.

### β Dinaphtol-Pipérazine

$$C^4H^{10}Az^2,\ 2C^{10}H^7.OH\beta$$

Si l'on fait dissoudre 1 gr. 720 (2 molécules) de Pipérazine dans 50 cent. cubes d'alcool à 95° d'une part, et 5 gr. 760 (4 molécules) de β Naphtol dans un même volume d'alcool au même titre d'autre part, qu'on mélange les deux solutions et qu'on porte le tout au bain-marie de façon à obtenir une concentration suffisante de la liqueur, on obtient, par refroidissement, des cristaux très fins, de couleur blanc-grisâtre, disposés par groupes réunis autour d'un point central. L'étude de ce produit a été faite comme suit :

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Pour ce dosage, j'ai opéré d'une façon absolument identique à celle qui a toujours été suivie jusqu'ici pour tous les composés dont il a été parlé précédemment.

Une molécule d'acide sulfurique sature une molécule du produit suivant l'équation :

$$\underbrace{C^4 H^{10} Az^2, 2\,C^{10} H^8 O}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + SO^4 H^2 = SO^4 H^2\,\underbrace{(C^4 H^{10} Az^2, 2\,C^{10} H^8 O)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai..... | 0 gr. 140 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la suturation..... | 7 cc. 4 |
| Ce qui, pour le composé $C^4 H^{10} Az^2$, $2\,C^{10} H^8 O$, correspond à..... | 0 gr. 138 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 135 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 7 |
| d'où Az..... | 9 mg. 38 |
| et Az °/₀..... | 6,95 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 1225 |
| Volume de la solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque ..... | 6 cc. 25 |
| d'où Az..... | 8 mg. 75 |
| et Az $^{0}/_{0}$..... | 7,15 |

La théorie pour $C^{4}H^{10}Az^{2}$, $2C^{10}H^{8}O$

demande Az = 7,48 $^{0}/_{0}$.

De ces chiffres, il ressort que le composé en question est constitué par la combinaison d'une molécule de Pipérazine avec deux de naphtol β ; il a donc pour formule :

$$C^{4}H^{10}Az^{2}, 2C^{10}H^{7}OH\beta$$

et je l'appellerai : β *Dinaphtol-Pipérazine.*

*Propriétés.*— Le β dinaphtol-Pipérazine forme de très petits cristaux de couleur blanc-grisâtre et d'odeur sensiblement nulle ; il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Sa solution aqueuse possède une légère fluorescence violette. Il entre en fusion dans les environs de 110° C.

Vis-à-vis de l'acétate de plomb, du sulfate de cuivre, de l'acide picrique, du bichlorure de mercure, du chlorure de baryum, du chlorure d'or, la solution aqueuse de ce produit se comporte comme celle de son isomère l'α dinaphtol-Pipérazine. Elle réduit lentement à froid le nitrate d'argent ; la réduction est rapide à chaud. L'iodure de potassium iodé donne un précipité blanc cristallin lent à se former ; ce précipité est soluble à chaud. Le chlorure de platine ne produit pas de précipité. Le perchlorure de fer donne un précipité et une coloration jaune-verdâtre. Le chlorure de chaux déter-

mine dans la solution de β dinaphtol-Pipérazine une coloration fleur de pêcher assez pâle.

En rapprochant les uns des autres les résultats obtenus jusqu'ici, il est facile de voir que le mode suivant lequel la Pipérazine s'unit aux mónophénols est le suivant : *une molécule de Pipérazine pour deux de phenol monoatomique* et, dans les conditions toutefois où je me suis placé, ce mode de combinaison *est constant*.

J'ai essayé, en effet, de produire l'union des deux composants suivant d'autres proportions, en particulier molécule à molécule ; je suis arrivé à des corps cristallisant plus difficilement parce qu'il y avait excès de l'un des produits initiaux et que dans certains cas ce composant est liquide (Exemple m. crésol, m. xylénol, carvacrol) mais, après purification des combinaisons au moyen de cristallisations successives, je me suis aperçu que je retombais sur celles dont il vient d'être parlé. Je suis donc fondé à conclure comme je l'ai fait plus haut, que le mode invariable d'union entre la Pipérazine et les phénols monoatomiques, dans les conditions où j'ai opéré est bien celui que je viens de signaler.

La formule générale de ces combinaisons Pipérazinophénoliques est, par suite :

$$2R.OH,C^4H^{10}Az^2$$

## CHAPITRE II

## Action de la Pipérazine sur les phénols diatomiques

### *a)* INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DANS LE NOYAU D'UN SECOND OXYDRILE PHÉNOLIQUE

*Étude des combinaisons Pipéraziniques fournies par :*

la *Pyrocatéchine*,
la *Résorcine*,
l'*Hydroquinone*.

Avant d'entrer dans l'exposé des résultats obtenus, je rappelle immédiatement que le composé Pipérazine-Hydroquinone a été, comme la combinaison connue sous le nom de Diphénolate de Pipérazine, obtenu par Schmidt et Wiehmann (1). Ces auteurs ont fait remarquer que, dans le cas de l'Hydroquinone, la combinaison avait lieu molécule à molécule.

Il était à supposer que les autres diphénols devaient s'unir à la Pipérazine dans les mêmes proportions, c'est ce que j'ai voulu rechercher et c'est d'ailleurs dans ces proportions que j'ai essayé de produire et obtenu les combinaisons Pipéraziniques de la Pyrocatéchine et de la Résorcine.

Restait à savoir si l'éthérification d'un des oxydriles phénoliques dans les diphénols amènerait un changement dans le mode de combinaison. Les recherches que j'ai faites à ce sujet — recherches que je signalerai plus loin — démontreront qu'en effet il y a changement, tandis qu'au contraire l'introduction d'un radical alcoolique dans le noyau diphénolique

(1) D. Ch. g. t. 24 p. 3237.

n'influe en rien sur le mode général de combinaison de la Pipérazine avec les Diphénols. Sans empiéter davantage sur la suite de cette étude, je passe immédiatement à l'examen des composés Pipéraziniques obtenus.

**Pyrocatéchine-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ C^6\,H^4 \begin{matrix} O\,H\ (1) \\ O\,H\ (2) \end{matrix}$$

2 gr. 580 (3 molécules) de Pipérazine ont été dissous dans un volume approprié (50 cc.) d'alcool à 95° d'une part; 3gr. 300 (3 molécules) de Pyrocatéchine ont été dissous dans un égal volume d'alcool au même titre, d'autre part. Les solutions alcooliques, incolores toutes deux ont été mélangées. Au bout de très peu de temps le mélange a pris une coloration brun-rougeâtre assez accentuée. L'évaporation au bain-marie jusqu'à concentration suffisante pour la cristallisation, m'a fourni des cristaux aiguillés de couleur brun-rouge se réunissant par groupes rayonnant autour d'un point central. Ces cristaux recueillis avec les soins ordinaires et placés comme toujours pendant 24 heures sous la cloche à acide sulfurique ont été soumis aux essais analytiques, comme il est indiqué ci-après :

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Vu la solubilité du composé dans l'eau, il a été mis directement en solution aqueuse et cette liqueur a été suffisamment étendue d'eau distillée pour obtenir un liquide dont la couleur ne puisse gêner le titrage. Celui-ci s'est effectué à la façon ordinaire et conformément à l'équation :

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,C^6\,H^4\,(OH)^2}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + SO^4\,H^2 = \underbrace{SO^4\,H^2,\,C^4\,H^{10}\,Az^2,\,C^6\,H^6\,O^2}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Il a donné les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai..... | 0 gr. 092 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation..... | 9 cc. 4 |
| Ce qui, pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $C^6\,H^6\,O^2$, correspond à..... | 0 gr. 092 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 079 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 7 cc. 8 |
| d'où Az..... | 10 mg. 92 |
| et Az °/₀..... | 13,82 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 076 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 7 cc. 6 |
| d'où Az..... | 10 mg. 64 |
| et Az °/₀..... | 14,00 |

La théorie pour : $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $C^6\,H^6\,O^2$

exige Az = 14,28 °/₀

De ces chiffres il ressort que j'ai bien affaire à la combi-

naison Pyrocatéchine-Pipérazine molécule à molécule. La formule de ce composé sera donc :

$$C^4\,H^{10}\,Az^2, C^6\,H^4 < \begin{matrix} OH\ (1) \\ OH\ (2) \end{matrix}$$

et, me conformant au mode d'appellation que j'ai adopté jusqu'ici et que je conserverai pour toutes les combinaisons pipérazino-phénoliques qui vont suivre, je l'appellerai : *Pyrocatéchine-Pipérazine*.

*Propriétés*. — La pyrocatéchine-pipérazine cristallise en prismes très friables, de couleur brun-rouge, sensiblement inodores. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme. Sa solution aqueuse présente une teinte variant du rose au rouge, selon la quantité de produit qu'elle renferme.

L'air et la lumière l'altèrent assez rapidement, même conservé dans un flacon blanc bouché au liège. Les cristaux primitivement brun-rouge prennent une couleur beaucoup plus foncée qui apparaît brune sur une petite quantité du composé et d'un noir brillant si l'on examine celui-ci pris en masse. De plus, sous l'action de la vapeur d'eau atmosphérique, les cristaux se ramollissent et finissent par s'agglomérer pour donner une masse molle et élastique. La solubilité dans l'eau, du produit ayant subi ces transformations, est moindre que celle du même corps récemment préparé et la liqueur obtenue est alors de couleur brun-clair. La pyrocatéchine-pipérazine fond à 150°.

La solution aqueuse de ce composé réduit à froid le nitrate d'argent avec coloration rouge du liquide ; elle donne avec l'iodure de potassium iodé une coloration rouge sans précipité ; l'acétate de plomb la précipite en blanc, le précipité est insoluble à chaud, mais soluble dans l'acide acétique ;

le sulfate de cuivre ne donne pas de précipité, mais communique à la liqueur une teinte verte ; le chlorure de baryum ne donne aucun précipité ; le bichlorure de mercure fournit un très léger précipité blanc insoluble dans les acides ; l'acide picrique produit un léger précipité jaune soluble à chaud ; le chlorure d'or est réduit à froid par la solution du produit ; le chlorure de platine donne un léger précipité soluble à chaud ; le perchlorure de fer fournit une coloration vert-jaune qui passe au rouge-brun par addition de soude caustique. Les cristaux traités directement par ce réactif se colorent en vert. Enfin, tandis que la pyrocatéchine réduit à chaud la liqueur de Fehling, son dérivé pipérazinique est sans action sur ce réactif.

**Résorcine-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ C^6\,H^4{<}^{OH\ (1)}_{OH\ (3)}$$

J'ai, pour la préparation de ce dérivé, mis en œuvre les mêmes quantités de composants que pour son isomère, la pyrocatéchine-pipérazine. L'opération a été effectuée dans des conditions identiques en vue d'obtenir la cristallisation du produit. J'ai ainsi donné naissance à un composé cristallisé en belles lamelles blanc-crème dont la constitution et les propriétés ont été étudiées ainsi qu'il va être dit.

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Le produit étant très soluble dans l'eau, j'ai effectué directement dans ce véhicule, la solution de la prise d'essai destinée au dosage.

Une molécule d'acide sulfurique neutralise une molécule du composé d'après l'équation.

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,C^6\,H^6\,O^2}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + SO^4\,H^2 =$$

$$\underbrace{SO^4\,H^2\,(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,C^6\,H^6\,O^2)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

L'opération, conduite à la manière ordinaire, a fourni les chiffres suivants :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai | 0 gr. 050 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation | 5 cc. 2 |
| Ce qui, pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $C^6H^6O^2$, correspond à | 0 gr. 050 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance | 0 gr. 083 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque | 8 cc. 4 |
| d'où Az | 11 mg. 76 |
| et Az °/₀ | 14, 16 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance | 0 gr. 090 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque | 9 cc. 1 |
| d'où Az | 12 mg. 74 |
| et Az °/₀ | 14, 15 |

La théorie pour $C^4H^{10}Az^2$, $C^6H^6O^2$
réclame Az = 14,28 °/₀.

Les résultats auxquels je suis arrivé me permettent donc d'affirmer que j'ai obtenu une combinaison de Pipérazine et de Résorcine molécule à molécule.

Sa formule sera :

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ C^6\,H^4 \begin{matrix} OH\ (1) \\ OH\ (3) \end{matrix}$$

et je désignerai ce composé sous le nom de *Résorcine-Pipérazine*.

*Propriétés.* — La Résorcine-Pipérazine cristallise en belles lamelles d'un blanc crème complètement inodores. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le chloroforme.

Sous l'influence de la lumière, ses cristaux primitivement très peu colorés se teintent davantage par accentuation de la couleur jaune. Elle entre en fusion à 160° en subissant un commencement de décomposition.

La solution aqueuse de Résorcine-Pipérazine se comporte vis-à-vis de l'acétate de plomb, du nitrate d'argent, du chlorure d'or et du chlorure de baryum, comme la solution de son isomère la pyrocatéchine-pipérazine. Avec les autres réactifs employés jusqu'ici, elle donne les réactions suivantes : l'iodure de potassium iodé ne fournit ni précipité ni coloration ; le sulfate de cuivre donne un précipité bleu soluble dans les acides ; l'acide picrique, un abondant précipité jaune qui ne persiste qu'en présence d'un excès de réactif, ce précipité est soluble à chaud ; le bichlorure de mercure précipite abondamment et le précipité est soluble dans les acides ; le chlorure de platine donne un léger louche et une coloration jaune verdâtre de la liqueur. Le perchlorure de fer fournit une coloration brune et, comme pour le dérivé précédent, tandis que la résorcine réduit la liqueur de Fehling, la résorcine-pipérazine est sans action sur elle.

Rapprochant les résultats que je viens de signaler relativement aux combinaisons de la pipérazine avec la pyrocatéchine et la résorcine de celui qui a été obtenu par Schmidt et Wiehmann avec l'hydroquinone, j'en déduis que lorsqu'on fait agir la Pipérazine sur les phénols diatomiques possédant leurs deux oxydriles phénoliques vacants, *les combinaisons pipérazino-phénoliques qui prennent naissance sont constituées par l'union des composants molécule à molécule.*

La formule générale de ces dérivés est donc :

$$R\,(OH)^2,\ C^4\,H^{10}\,Az^2$$

*b*) Influence de l'introduction d'un radical $CH^3$ dans le noyau de l'un des diphénols

*Étude de la combinaison pipérazinique donnée par l'Orcine.*

**Orcine-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\ C^6\,H^3 \begin{cases} \diagup\, C\,H^3\ (1) \\ -\,O\,H\ (3) \\ \diagdown\, O\,H\ (5) \end{cases}$$

J'ai fait dissoudre séparément dans des volumes appropriés (50 cc.) d'alcool à 95° : 1° 1 gr. 720 (2 molécules) de pipérazine pure et anhydre ; 2° 2 gr. 480 (2 molécules) d'orcine ; j'ai mélangé les liqueurs et j'ai concentré le mélange au bain-marie de façon à obtenir la cristallisation. Celle-ci m'a fourni de beaux cristaux aiguillés que j'ai recueillis et placés sous la cloche à acide sulfurique pendant 24 heures, puis finalement soumis aux essais analytiques destinés à fixer leur composition.

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Le produit étant très soluble dans l'eau la prise d'essai, comme pour les autres diphénols, a été dissoute directement dans ce véhicule et le titrage effectué à la façon ordinaire.

J'exprime ainsi la réaction qui lui sert de base :

$$\underbrace{C^4H^{10}Az^2, C^7H^8O^2}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + SO^4H^2 = \underbrace{SO^4H^2 \cdot C^4H^{10}Az^2, C^7H^8O^2}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Les résultats obtenus sont les suivants :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai | 0 gr. 058 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation | 5 cc. 6 |
| Ce qui, pour le composé $C^4H^{10}Az^2$, $C^7H^8O^2$, correspond à | 0 gr. 058 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance | 0 gr. 080 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque | 7 cc. 4 |
| d'où Az | 10 mg. 36 |
| et Az °/₀ | 12, 95 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance | 0 gr. 075 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque | 7 cc. |
| d'où Az | 9 mg. 8 |
| et Az °/₀ | 13,06 |

La théorie pour le composé $C^4H^{10}Az^2, C^7H^8O^2$

demande Az = 13,33 %

Ces chiffres montrent très nettement que la combinaison dont il est question résulte de l'union d'une molécule de Pipérazine avec une molécule d'Orcine. Sa formule sera donc :

$$C^4H^{10}Az^2, C^6H^3 \begin{cases} CH^3\ (1) \\ OH\ (3) \\ OH\ (5) \end{cases}$$

et je la dénommerai : *Orcine-Pipérazine.*

*Propriétés.* — L'Orcine-Pipérazine se présente sous l'aspect d'aiguilles cristallines incolores et inodores très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le chloroforme.

Sa solution aqueuse, incolore tout d'abord, prend rapidement à l'air une teinte jaune-orangé. Sous l'influence de la lumière, les cristaux prennent peu à peu une légère couleur rose qui, avec le temps, se transforme en brun pâle.

La solution d'Orcine-Pipérazine dans l'eau distillée ne précipite pas le chlorure de baryum ; elle réduit lentement à froid le nitrate d'argent et le chlorure d'or. L'iodure de potassium iodé n'y donne pas de précipité, mais une coloration rose ; le sulfate de cuivre un léger précipité bleu soluble dans les acides ; l'acétate de plomb un abondant précipité blanc soluble en partie dans un excès de réactif ; l'acide picrique un abondant précipité jaune soluble à chaud ; le bichlorure de mercure un volumineux précipité soluble dans les acides ; le chlorure de platine ne donne pas de précipité, mais une coloration rouge cerise ; le perchlorure de fer produit une coloration brune et le chlorure de chaux une coloration rose qui vire assez rapidement au jaune. L'Orcine-Pipérazine fond à 150° en subissant un commencement de décomposition.

La combinaison molécule à molécule de l'Orcine et de la Pipérazine, pour donner un produit de constitution nettement définie, démontre *que l'introduction du radical* $CH^3$ *dans le noyau de la Résorcine ne modifie en rien le mode général suivant lequel la Pipérazine s'unit aux diphénols.*

*c*) Influence de la substitution d'un radical $CH^3$ a un H phénolique d'un diphénol ou, autrement dit : influence de l'éthérification d'un des oxydriles phénoliques.

*Étude de la combinaison pipérazinique fournie par le Gayacol.*

**Di-Gayacol-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^6\,H^4 \begin{cases} O\,H & (1) \\ O\,C\,H^3 & (2) \end{cases}$$

Si l'on fait dissoudre séparément dans des volumes convenables (50 cc.) d'alcool à 95°, d'une part 1 gr. 720 (2 molécules) de Pipérazine pure et anhydre et d'autre part 4 gr. 960 (4 molécules) de Gayacol, qu'on mélange les deux solutions et qu'on concentre suffisamment cette liqueur au bain-marie, on obtient, par refroidissement, des cristaux réunis en lamelles blanches qui, recueillis avec les soins voulus, fournissent à l'analyse les résultats ci-après consignés.

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Vu le peu de solubilité du composé dans l'eau, la prise d'essai a d'abord été dissoute dans un petit volume d'alcool et cette liqueur étendue d'eau distillée en quantité convenable pour le titrage.

Une molécule d'acide sulfurique sature une molécule du produit d'après l'équation.

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^7\,H^8\,O^2}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + S\,O^4\,H^2 = S\,O^4\,H^2\,\underbrace{(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^7\,H^8\,O^2)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

L'opération effectuée à la manière bien connue m'a conduit aux chiffres ci-dessous :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai..... | 0 gr. 120 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation..... | 7 cc. 2 |
| Ce qui, pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $2C^7\,H^8O^2$, correspond à..... | 0 gr. 120 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 1195 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 9 |
| d'où Az..... | 9 mg. 66 |
| et Az o/o ..... | 8,09 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance. ..... | 0 gr. 115 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 7 |
| d'où Az..... | 9 mg. 38 |
| et Az o/o..... | 8,15 |

La théorie pour $C^4\,H^{10}\,Az^2, 2C^7\,H^8O^2$

exige Az = 8,38 o/o.

L'inspection de ces résultats me permet de déduire que j'ai bien affaire à une combinaison constituée par l'union d'une molécule de Pipérazine avec deux de Gayacol. La formule de ce composé sera :

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^6\,H^4 \begin{matrix} O\,H & (1) \\ O\,C\,H^3 & (2) \end{matrix}$$

et, en conformité avec le mode d'appellation que j'ai adopté, je le désignerai sous la dénomination : *Di-Gayacol-Pipérazine.*

*Propriétés.* — Le Di-Gayacol-Pipérazine se présente sous forme de paillettes cristallines blanches et brillantes dont l'odeur rappelle nettement le gayacol dont elles dérivent. Ce produit est un peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

L'air et la lumière paraissent être sur lui sans action appréciable. Son point de fusion est à 98° centigrades. La solution aqueuse de Di-Gayacol-Pipérazine ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par l'iodure de potassium iodé ; avec ce dernier réactif toutefois, elle donne une coloration brune ; elle réduit à froid le nitrate d'argent ; l'acétate de plomb fournit avec elle un précipité blanc en partie soluble dans un excès de réactif ; le sulfate de cuivre donne un léger précipité bleu soluble dans les acides ; le bichlorure de mercure un abondant précipité soluble dans les acides ; l'acide picrique un précipité jaune soluble à chaud ; le chlorure d'or un précipité brun-clair à froid, à chaud il se produit une réduction énergique et totale du sel d'or ; le chlorure de platine ne donne pas de précipité mais une coloration jaune-rougeâtre. Enfin, le perchlorure de fer produit une coloration brun-rouge très foncée, sans précipité.

Si, comme il a été essayé avec les monophénols, on tente de

faire entrer en combinaison une molécule de Gayacol avec une molécule de Pipérazine, on obtient un produit qui, purifié par lavages et recristallisation, fournit à l'analyse des résultats semblables à ceux qui viennent d'être indiqués, c'est donc encore le Di-Gayacol-Pipérazine qui a pris naissance.

Remarquons, avant d'aller plus loin, que la substitution d'un radical $CH^3$ à un H phénolique, c'est-à-dire l'éthérification d'un des oxydriles dans un diphénol, apporte une modification dans le mode d'action sur la Pipérazine.

*Le nouveau phénol, bien que dérivé d'un phénol diatomique, se comporte alors comme les monophénols, c'est-à-dire qu'une molécule de Pipérazine demande deux molécules de ce phénol pour entrer en combinaison.*

c) Influence de l'introduction simultanée d'un radical $CH^3$ dans le noyau et d'un second radical $CH^3$ a la place d'un H phénolique dans l'un des diphénols.

*Étude de la combinaison Pipérazinique fournie par le Créosol ou Homogayacol*

**Di-Créosol-Pipérazine**

$$C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^6\,H^3\begin{cases}\diagup CH^3 & (1)\\ -OCH^3 & (3)\\ \diagdown OH & (4)\end{cases}$$

Le Créosol est un liquide de consistance huileuse, de couleur jaune pâle et d'odeur se rapprochant de celle du Gayacol. 5 gr. 520 (4 molécules) de ce produit ont été dissous dans un volume restreint (20 cc.) d'alcool à 95° ; d'autre part 1 gr. 720 (2 molécules) de Pipérazine pure et anhydre ont été mis en solution dans cinquante centimètres cubes d'alcool au même titre. Les deux solutions mélangées ont été éva-

porées au bain-marie en vue d'obtenir la cristallisation. Celle-ci, difficile à réaliser, ne se produit que lorsque la totalité de l'alcool est évaporée. Le liquide se prend alors petit à petit en une masse d'aspect butyreux constituée par une agglomération de cristaux microscopiques. J'ai, comme suit, soumis ce composé aux essais destinés à fixer sa composition.

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

J'ai fait dissoudre un certain poids du produit dans un petit volume d'alcool et cette solution, convenablement étendue d'eau distillée, a été traitée par la liqueur sulfurique $^{N}/_{10}$ suivant la méthode bien connue.

Une molécule d'acide sulfurique est nécessaire pour neutraliser une molécule du composé conformément à l'équation:

$$\underbrace{C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^8\,H^{10}\,O^2}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + SO^4\,H^2 =$$

$$\underbrace{SO^4\,H^2\,(C^4\,H^{10}\,Az^2,\,2\,C^8\,H^{10}\,O^2)}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Les résultats obtenus sont ceux-ci :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai..... | 0 gr. 143 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ employé pour la saturation. ..... | 7 cc. 9 |
| Ce qui, pour le composé $C^4\,H^{10}\,Az^2$, $2C^8\,H^{10}\,O^2$, correspond à..... | 0 gr. 142 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 115 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ | |

| | |
|---|---|
| saturé par l'ammoniaque..... | 6 cc. 4 |
| d'où Az..... | 8 mg. 96 |
| et Az °/₀..... | 7,79 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 131 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 7 cc. 1 |
| d'où Az..... | 9 mg. 94 |
| et Az °/₀..... | 7,58 |

La théorie pour $C^4 H^{10} Az^2$, $2C^8 H^{10} O^2$ demande Az = 7,73 °/₀.

Des chiffres qui précèdent, je déduis que la Pipérazine s'est unie au Créosol dans des proportions identiques à celles qui ont été observées avec le Gayacol. La formule du composé obtenu sera donc :

$$C^4 H^{10} Az^2, 2\,C^6 H^3 \begin{cases} C H^3 & (1) \\ -O C H^3 & (3) \\ O H & (4) \end{cases}$$

et je l'appellerai : *Di-Créosol-Pipérazine.*

*Propriétés.* — Le Di-Créosol-Pipérazine se présente, comme il a déjà été dit, sous l'aspect d'une masse cristalline jaune, d'aspect butyreux et d'odeur rappelant le phénol qui lui a donné naissance ; il est un peu soluble dans l'eau, beaucoup plus dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Bien que sa solubilité dans l'eau soit relativement faible, elle est néanmoins suffisante pour amener la déliquescence du produit, en surface tout au moins, si on l'expose à l'air humide.

A la température ordinaire, le Di-Créosol-Pipérazine possède déjà une consistance plus ou moins molle, sa fusion est complète à 35°. Il y a tout lieu de penser que cette faible éléva-

tion du point de fusion est une des causes, sinon la seule, de la difficulté de cristallisation.

La solution aqueuse de ce composé fournit les réactions suivantes :

Par le nitrate d'argent une réduction rapide même à froid; par l'acétate de plomb un précipité blanc assez abondant soluble en partie dans un excès de réactif; par l'acide picrique un abondant précipité soluble à chaud. Le sulfate de cuivre donne un très léger précipité bleu soluble dans les acides ; le chlorure de baryum un léger précipité soluble dans l'acide nitrique ; le bichlorure de mercure un abondant précipité soluble dans les acides ; le chlorure d'or un précipité brun foncé à froid , à chaud il se produit une énergique réduction du sel d'or. Le chlorure de platine et l'iodure de potassium iodé ne précipitent pas ce produit ; quant au perchlorure de fer on obtient avec lui un précipité brun. Le chlorure de chaux ne fournit rien de caractéristique.

## CHAPITRE III

# Action de la Pipérazine sur les phénols triatomiques

OU

INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DANS LE NOYAU D'UN TROISIÈME OXYDRILE PHÉNOLIQUE

*Étude des combinaisons pipéraziniques obtenues avec le Pyrogallol et la Phloroglucine*

### Sesqui-Pyrogallol-Pipérazine

$2\,C^4\,H^{10}\,Az^2, 3\,C^6\,H^3\,(OH)^3$ (1) (2) (3)

3 gr. 440 (4 molécules) de Pipérazine pure et anhydre ont été dissous dans une quantité suffisante (50 cc.) d'alcool à 95° d'une part ; d'autre part, 5 gr. 040 (4 molécules) de pyrogallol ont été mis en solution dans un même volume d'alcool au même titre. Les deux solutions mélangées ont été évaporées au bain-marie en quantité convenable. Elles ont fourni par refroidissement des cristaux jaune d'or qui, séparés du liquide dans lequel ils ont pris naissance et lavés à plusieurs reprises avec de petits volumes d'alcool, ont été placés sous la cloche à dessiccation pendant 24 heures.

Il est à remarquer que si l'on effectue la préparation en opérant avec des solutions alcooliques saturées pour chacun des composants, la cristallisation se fait directement sans évaporation préalable du mélange. Comme dans la première préparation, le mélange des deux solutions d'abord incolore prend peu à peu et assez rapidement une teinte verte en même temps que des cristaux de plus en plus abondants apparaissent au sein du liquide, puis se déposent au fond du vase. Ces

cristaux sont en tout semblables à ceux qui ont été préparés à chaud, sauf cependant par la couleur qui, dans ce cas, est d'un jaune beaucoup plus pâle.

Les essais analytiques effectués sur les deux variétés m'ont démontré qu'elles ne constituent qu'un seul et même composé, aussi ne rendrai-je compte que d'une de ces deux séries d'essais.

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

Le produit a été mis directement en solution dans l'eau distillée et le titrage conduit à la manière ordinaire.

Deux molécules d'acide sulfurique sont maintenant nécessaires pour obtenir la saturation d'une molécule du composé, comme l'indique l'équation :

$$\underbrace{2\,C^4\,H^{10}\,Az^2,\,3\,C^6\,H^3\,(OH)^3}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + 2\,SO^4\,H^2 = \underbrace{2\,(SO^4\,H^2,\,C^4\,H^{10}\,Az^2),\,3\,C^6\,H^3\,(OH)^3}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

J'ai obtenu les résultats ci-dessous :

| | |
|---|---|
| Prise d'essai | 0 gr. 078 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ employé pour la saturation | 5 cc. 7 |
| Ce qui pour le composé, $2\,C^4\,H^{10}\,Az^2$, $3\,C^6\,H^3(OH)^3$, correspond à | 0 gr. 078 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance | 0 gr. 100 |
| Volume de solution sulfurique $^N/_{10}$ saturé par l'ammoniaque | 7 cc. 2 |
| d'où Az | 10 mg. 08 |
| et Az $^0/_0$ | 10, 08 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance..... | 0 gr. 125 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque..... | 8 cc. 9 |
| d'où Az..... | 12 mg. 46 |
| et Az $^{0}/_{0}$..... | 9, 96 |

La théorie pour $2C^4H^{10}Az^2, 3C^6H^3(OH)^3$

exige Az = 10.18 $^{0}/_{0}$

L'inspection de ces divers chiffres démontre que le corps auquel je suis arrivé résulte de la combinaison de deux molécules de Pipérazine avec trois de Pyrogallol. Sa formule est par suite :

$$2\,C^4H^{10}Az^2,\ 3\,C^6H^3 \begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (2) \\ OH\ (3) \end{cases}$$

et, toujours pour rappeler les proportions respectives des deux composants, je le dénommerai : *Sesqui-Pyrogallol-Pipérazine*

*Propriétés:* Le Sesqui-Pyrogallol-Pipérazine se présente sous forme de petits cristaux brillants, de couleur jaune d'or lorqu'ils sont récemment préparés et obtenus à chaud, jaune-pâle s'ils ont été obtenus à froid et d'odeur nulle. Il est très soluble dans l'eau avec laquelle il donne une solution de couleur jaune-orangé, peu soluble dans l'alcool avec lequel il fournit une liqueur de couleur verdâtre, insoluble dans l'éther et le chloroforme. La solution aqueuse exposée à l'air prend rapidement par oxydation une teinte brune qui s'accentue de plus en plus en même temps qu'il se dépose un produit amorphe de couleur semblable. De même, si on laisse à l'air une solution alcoolique de ce produit, la teinte verte

augmente de plus en plus pour arriver petit à petit au vert foncé.

Conservé à l'obscurité et à l'abri de l'humidité, le Sesqui-Pyrogallol-Pipérazine garde sa teinte et son état primitifs. A la lumière et à l'air humide sa couleur change peu à peu pour arriver à une teinte jaune-brun et même brune ; en même temps les cristaux ont tendance à s'agglomérer pour constituer une masse plus ou moins molle.

La solution aqueuse du composé présente, vis-à-vis des réactifs employés jusqu'ici, les caractères suivants : elle ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par l'iodure de potassium iodé, ni par le sulfate de cuivre ; avec ce dernier elle donne une coloration verte. Elle réduit immédiatement et énergiquement le nitrate d'argent à froid, de même que le chlorure d'or. L'acétate de plomb donne avec elle un très léger précipité qui augmente par la chaleur ; l'acide picrique un précipité jaune lent à se former, ce précipité est soluble à chaud ; le bichlorure de mercure un précipité blanc-jaunâtre insoluble dans l'acide nitrique ; le chlorure de platine ne donne pas de précipité mais une coloration jaune-brun ; le perchlorure de fer fournit une coloration bleu-violacé virant au brun-verdâtre par excès de réactif ; le chlorure de chaux une coloration violette, virant assez rapidement au brun foncé puis au jaune; enfin les sels ferreux produisent une coloration violette intense.

Le Sesqui-Pyrogallol-Pipérazine fond à 144°.

**Sesqui-Phloroglucine-Pipérazine**

$$2\,C^4H^{10}Az^2,\ 3\,C^6H^3\begin{cases}OH\ (1)\\ -OH\ (3)\\ OH\ (5)\end{cases}$$

Le dérivé fourni par le Pyrogallol m'ayant démontré que l'union de la Pipérazine avec ce phénol se faisait à raison de

2 molécules de Pipérazine pour trois de pyrogallol, c'est dans ces proportions que j'ai — par analogie — mis en préparation la combinaison Phloroglucine-Pipérazine. 1 gr. 720 de Pipérazine (2 molécules) en solution cinquante centimètres cubes d'alcool à 95°, ont été mélangés à 3 gr. 780 (3 molécules) de Phloroglucine pure et anhydre en solution dans un égal volume d'alcool au même titre. Le mélange des deux liqueurs a laissé précipiter presque immédiatement un abondant produit que j'ai laissé déposer, puis séparé par le filtre et lavé à l'alcool à plusieurs reprises.

Il est à remarquer que si l'on opère avec des solutions étendues des deux composants, on obtient par évaporation un produit nettement cristallisé. Ce composé, après un séjour de 24 heures sous la cloche à acide sulfurique, a été soumis aux mêmes essais que les combinaisons précédentes. Il a fourni les résultats ci-après résumés.

DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE

(En présence d'hélianthine A)

La solubilité du produit étant sensiblement aussi faible dans l'alcool que dans l'eau, j'ai mis en solution directement dans ce dernier véhicule, une petite quantité du dérivé à titrer alcalimétriquement.

L'équation qui m'a permis la détermination quantitative est la suivante :

$$\underbrace{2\,C^4H^{10}Az^2,\,3\,C^6H^3(OH)^3}_{\text{alcalin à l'hélianthine}} + 2\,SO^4H^2 = \underbrace{2\,(SO^4H^2,\,C^4H^{10}Az^2),\,3\,C^6H^3(OH)^3}_{\text{neutre à l'hélianthine}}$$

Les chiffres obtenus sont ceux-ci :

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Prise d'essai. . . . . | 0 gr. 016 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ employé pour la saturation . . . . . | 1 cc. 2 |
| Ce qui, pour le composé $2\,C^4H^{10}Az^2$, $3\,C^6H^3(OH)^3$, correspond à . . . . . | 0 gr. 016 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Prise d'essai . . . . . | 0 gr. 023 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ employé pour la saturation. . . . . | 1 cc. 7 |
| Ce qui, pour le composé $2\,C^4H^{10}Az^2$, $3\,C^6H^3(OH)^3$, correspond à . . . . . | 0 gr. 023 |

DOSAGE DE L'AZOTE

*1er Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance . . . . . | 0 gr. 100 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque. . . . . | 7 cc. 3 |
| d'où Az . . . . . | 10 mg. 22 |
| et Az °/₀. . . . . | 10, 22 |

*2e Essai*

| | |
|---|---|
| Poids de la substance . . . . . | 0 gr. 113 |
| Volume de solution sulfurique $^{N}/_{10}$ saturé par l'ammoniaque. . . . . | 8 cc. 1 |
| d'où Az . . . . . | 11 mg. 34 |
| et Az °/₀. . . . . | 10, 03 |

La théorie pour $2\,C^4H^{10}Az^2$, $3\,C^6H^3(OH)^3$

demande Az = 10,18 °/₀.

J'ai donc obtenu un dérivé pipérazinique de la Phloroglucine contenant les mêmes proportions des 2 composants que celui qui m'a été fourni par le Pyrogallol. Il aura pour formule :

$$2\ C^4\ H^{10}\ Az^2,\ 3\ C^6\ H^3 \begin{matrix} \diagup\ OH\ (1) \\ —\ OH\ (3) \\ \diagdown\ OH\ (5) \end{matrix}$$

et je le désignerai sous l'appellation : *Sesqui-Phloroglucine-Pipérazine.*

*Propriétés.* — La Sesqui-Phloroglucine-Pipérazine est constituée par une poudre amorphe de couleur blanc-grisâtre lorsqu'on l'obtient par précipitation ; par des cristaux sensiblement incolores lorsqu'on la prépare par évaporation de sa solution étendue ; elle est très peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther et le chloroforme. Son odeur est à peu près nulle.

Conservé au contact de l'air atmosphérique et à la lumière, ce composé prend une teinte rose qui peut même aller jusqu'au rouge. En flacon blanc bouché au liège, la couleur après 6 mois de conservation était rose et la solution aqueuse donnée par cette poudre était de même teinte, bien que la solubilité en soit très faible.

Vis-à-vis des réactifs déjà signalés antérieurement, la solution de Sesqui-Phloroglucine-Pipérazine dans l'eau distillée se comporte de la façon suivante :

Elle ne précipite ni par l'iodure de potassium iodé, ni par le chlorure de baryum, ni par le sulfate de cuivre ; avec ce dernier réactif elle donne toutefois une coloration verte.

Elle réduit lentement le nitrate d'argent à froid ; à chaud la réduction se fait rapidement. Avec le chlorure d'or, elle donne une coloration rouge-brun à froid ; à chaud il y a réduction du sel d'or à l'état métallique. L'acétate de plomb donne

avec elle un très léger précipité insoluble à chaud ; l'acide picrique un précipité jaune, lent à se former et soluble à chaud ; le bichlorure de mercure un précipité blanc-jaunâtre soluble dans l'acide nitrique ; le perchlorure de fer une coloration brune ; le chlorure de platine ne donne pas de précipité, mais détermine dans la liqueur une teinte rose qui vire peu à peu au brun-clair ; le chlorure de chaux fournit une coloration jaune-rougeâtre virant assez rapidement au jaune ; quant aux sels ferreux, ils ne donnent rien de caractéristique.

La Sesqui-Phloroglucine-Pipérazine charbonne avant de fondre.

De ce qui vient d'être dit au sujet des dérivés pipéraziniques du Pyrogallol et de la Phloroglucine, je déduis que — dans les conditions où je me suis placé — *les phénols triatomiques possédant leurs trois oxydriles phénoliques vacants, se combinent à la Pipérazine dans les proportions de deux molécules de cette base pour 3 de phénol.*

La formule générale de ces composés sera donc :

$$2\ C^4\ H^{10}\ Az^2,\ 3\ R\ (OH)^3$$

Je dois faire remarquer qu'il paraît possible que la combinaison de la Pipérazine avec les phénols triatomiques ait lieu non plus par simple union moléculaire mais par élimination de deux molécules d'eau entre deux molécules de phénol et une de Pipérazine pour donner des produits de la forme :

$$(OH)^2\ C^6\ H^3 — Az — C^4\ H^8 — Az — C^6\ H^3\ (OH)^2$$

Ces composés possèdent en effet une richesse centésimale en azote assez voisine de celle des combinaisons dont j'ai donné les formules pour les dérivés pipéraziniques du pyrogallol et de la phloroglucine. De même, agissant comme dia-

mines tertiaires, ces corps offrent une alcalinité sensiblement égale à celle des composés que j'ai étudiés.

Toutefois, un fait paraît donner raison à la théorie que j'ai adoptée et ce fait est celui-ci : en admettant la combinaison avec élimination d'eau, la molécule de Pipérazine n'existe plus de façon intégrale dans la molécule de son dérivé phénolique ; or, en partant de ce dérivé en solution dans l'alcool absolu, il est possible d'obtenir, *à froid*, du chlorhydrate de Pipérazine cristallisé, par un simple traitement à l'acide chlorhydrique. Il est donc permis d'en déduire que la Pipérazine n'a subi aucune modification chimique et que, par suite, les dirivés phénoliques que j'ai préparés paraissent bien constitués par de véritables combinaisons moléculaires.

Rapprochant les uns des autres les résultats obtenus dans ce travail, j'établis ainsi la liste des composés Pipérazino-phénoliques que j'ai pu préparer, et je tire les conclusions qui vont suivre :

1° *Dérivés fournis par les phénols monoatomiques*

| | |
|---|---|
| Di-ortho-Crésol-Pipérazine . | $C^4H^{10}Az^2,2C^6H^4<\begin{matrix}CH^3 & (1)\\ OH & (2)\end{matrix}$ |
| Di-méta-Crésol-Pipérazine . | $C^4H^{10}Az^2,2C^6H^4<\begin{matrix}CH^3 & (1)\\ OH & (3)\end{matrix}$ |
| Di-para-crésol-Pipérazine . . | $C^4H^{10}Az^2,2C^6H^4<\begin{matrix}CH^3 & (1)\\ OH & (4)\end{matrix}$ |
| Di-xylénol (diméthyl (1) (2) OH (4))-Piperazine. . . . . | $C^4H^{10}Az^2,2C^6H^3<\begin{matrix}(CH^3)^2 & (1)\ (2)\\ OH & (4)\end{matrix}$ |
| Di-xylénol (diméthyl (1) (3) OH (4)) - Pipérazine. . . . | $C^4H^{10}Az^2,2C^6H^3<\begin{matrix}(CH^3)^2 & (1)\ (3)\\ OH & (4)\end{matrix}$ |
| Di-para-xylénol-Pipérazine. | $C^4H^{10}Az^2,2C^6H^3<\begin{matrix}(CH^3)^2 & (1)\ (4)\\ OH & (2)\end{matrix}$ |

Di-carvacrol-Pipérazine.... $C^4H^{10}Az^2, 2C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (2)\\ C^3H^7 & (4)\end{cases}$

Di-thymol-Pipérazine..... $C^4H^{10}Az^2, 2C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (3)\\ C^3H^7 & (4)\end{cases}$

α Di-naphtol-Pipérazine ... $C^4H^{10}Az^2, 2C^{10}H^7, OH\ \alpha$

β Di-naphtol-Pipérazine.... $C^4H^{10}Az^2, 2C^{10}H^7, OH\ \beta$

2° *Composés fournis par les phénols diatomiques ou leurs dérivés*

Pyrocatéchine-Pipérazine..... $C^4H^{10}Az^2, C^6H^4\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (2)\end{cases}$

Résorcine-Pipérazine..... $C^4H^{10}Az^2, C^6H^4\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (3)\end{cases}$

Orcine-Pipérazine..... $C^4H^{10}Az^2, C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (5)\end{cases}$

Di-Gayacol-Pipérazine..... $C^4H^{10}Az^2, 2C^6H^4\begin{cases}OH & (1)\\ OCH^3 & (2)\end{cases}$

Di-Créosol-Pipérazine .. ... $C^4H^{10}Az^2, 2C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OCH^3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases}$

3° *Dérivés fournis par les phénols triatomiques*

Sesqui-pyrogallol-Pipérazine. $2C^4H^{10}Az^2, 3C^6H^3\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (2)\\ OH & (3)\end{cases}$

Sesqui - Phloroglucine - Pipérazine..... $2C^4H^{10}Az^2, 3C^6H^3\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (3)\\ OH & (5)\end{cases}$

## CONCLUSIONS

I. — *L'union de la Pipérazine avec les phénols monoatomiques a toujours lieu entre une molécule de Pipérazine et deux de phénol.*

La formule générale de ces combinaisons est :

$$2\ R.\ OH,\ C^4\ H^{10}\ Az^2$$

II. — *L'union de la Pipérazine avec les phénols diatomiques se fait toujours molécule à molécule.*

La formule générale de ces composés est :

$$R\ (OH)^2,\ C^4\ H^{10}\ Az^2$$

III. — *L'éthérification d'un des oxydriles phénoliques d'un diphénol fait rentrer ce nouveau phénol dans la catégorie des phénols monoatomiques en ce qui regarde son action sur la Pipérazine.*

IV. — *La combinaison de la Pipérazine avec les phénols triatomiques se fait suivant un mode nouveau : 2 molécules de Pipérazine pour 3 de phénol.*

La formule générale de ces dérivés est la suivante :

$$3\ R\ (OH)^3,\ 2\ C^4\ H^{10}\ Az^2$$

Vu bon à imprimer :
Montpellier, le 7 décembre 1910,
*Le Président de la Thèse*
ASTRE Ch.

Vu et approuvé :
Montpellier, le 7 décembre 1910,
*Le Directeur de l'École,*
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 7 décembre 1910,
Pour le Recteur,
*Le Doyen délégué :*
Léon-G. PÉLISSIER.

# INDEX BIBLIOGRAPHIQUE


ASTRUC. — Bull. Soc. Chim. 1905 (3e), t. 33, pp. 803 et 839.
— Bull. Soc. Chim. 1906 (3e), t. 35, p. 169.
— C. R., t. 140, p. 727.
— Bull. Soc. Chim. (4e), t. 1, p. 436. 1907.

BERTHELOT. — C. R., t. 129, p. 695.

BRENTA. — Thèse de doctorat. Montpellier 1908.

BYK. — Journ. Ph. et Chim. (7e), t. 2, p. 39. 1910.

BURDINAT. — Thèse de doctorat en pharmacie. Montpellier 1907.

CLOËZ. — C. R. 1843, p. 213.

HERTZ (W.). — D. Ch. G., t. 30, p. 1584.
— Bull. Soc. Chim. (3e), t. 18, p. 1108.

HOFFMANN. — C. R., t. 46, p. 255.
— D. Ch. G., t. 23, pp. 3297-3723.
— Bull. Soc. Chim. (3e), t. 3, 678; t. 6, pp. 48-49-458.

LADENBURG et ABEL. — D. Ch. G., t. 21, pp. 758-2706.
— Bull. Soc. Chim. (2e), t. 50, p. 443; (3e), t. 1, p. 339.

MAJERT et SCHMIDT. — D. Ch. G., t. 23, p. 3718; t. 24, p. 241.
— Bull. Soc. Chim. (3e), t. 6, pp. 51 et 458.

SCHMIDT et WIEHMANN. — D. Ch. G.; t. 24, p. 3237.
— Bull. Soc. Chim., 3e série 1892, t. 8, p. 146.

WILM et HANRIOT. — Traité de Chimie organique.